

## PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE SUSPENSION DE SILICE DANS UNE MATIÈRE SILICONE EVENTUELLEMENT RÉTICULABLE

Le domaine de l'invention est celui des silicones chargés et en particulier des 5 élastomères silicones réticulables par polyaddition ou polycondensation et des compositions silicone anti-mousses.

Plus précisément, la présente invention est relative à la préparation d'un produit intermédiaire utile pour l'obtention de ces élastomères et de ces compositions 10 silicone anti-mousses. Ce produit intermédiaire est constitué par une suspension de charge fine (telle que définie ci-dessous) :

- dans un polyorganosiloxane (POS) non porteur de fonctions réactives,
- ou dans un polyorganosiloxane porteur de fonctions Si-alcényle - de préférence Si-Vi - susceptibles de réagir par polyaddition avec les fonctions réticulantes Si-H d'un autre POS,
- ou dans un polyorganosiloxane porteur de fonctions Si-OR<sup>0</sup> (de préférence Si-OH) susceptibles de réagir par hydrolyse/poly-condensation.

Dans le cas des élastomères silicones, les charges considérées sont des charges renforçantes, à distinguer des charges non renforçantes.

Les charges renforçantes les plus couramment utilisées sont de préférence des silices 20 pyrogénées ayant une surface BET > 50 m<sup>2</sup>/g. Elles doivent leur effet de renforcement d'une part, à leur morphologie et d'autre part, aux liaisons hydrogène qui se forment entre les groupes silanols sur la surface des silices et les chaînes polyorganosiloxanes. Ces interactions entre la charge et le polymère augmentent la viscosité et modifient le comportement du polymère au voisinage de la surface solide des charges. Par ailleurs, les 25 liaisons entre polymère et charge améliorent les propriétés mécaniques mais peuvent également provoquer un durcissement prématué préjudiciable ("structuration") des compositions précurseurs des élastomères.

Les charges non renforçantes ont une interaction extrêmement faible avec le polymère 30 silicone. Il s'agit par exemple de la craie, de la poudre de quartz, de la terre de diatomées, du mica, du kaolin, des alumines ou des oxydes de fer. Leur effet est souvent d'augmenter la viscosité des précurseurs non vulcanisés des élastomères, ainsi que la dureté Shore et le module d'élasticité de ces derniers.

Les élastomères silicones peuvent également contenir, entre autres, des catalyseurs, des 35 inhibiteurs, des réticulants, des pigments, des agents antiadhésifs, des plastifiants et des promoteurs d'adhérence.

Ces élastomères réticulables par polyaddition ou polycondensation, sont façonnés avant 40 réticulation par coulée, extrusion, calandrage, enduction, au pinceau ou au pistolet, ou par moulage par compression, par injection ou par transfert.

Les compositions silicones réticulables à froid en élastomères, par polyaddition à température ambiante ou à des températures plus élevées (< généralement à 200°C), sont classiquement conditionnées sous forme de systèmes bicomposants, c'est-à-dire 5 comprenant deux parties emballées séparément et devant être mélangées au moment de l'emploi.

Dans ces systèmes bi-composants, l'un des composants comprend le catalyseur de la réaction de polyaddition. Ce catalyseur est de préférence de nature platinique. Il peut s'agir par exemple d'un complexe du platine tel que celui préparé à partir de l'acide 10 chloroplatinique et de divinyl-1,3-tétraméthyle-1,1,3,3-disiloxane, selon le brevet US-B-3 814 730 (catalyseur de Karstedt). D'autres complexes du platine sont décrits dans les brevets US-B-3 159 601, 3 159 662 et 3 220 972.

Ce composant comportant le catalyseur comprend généralement en outre un POS de type A à fonctions de réticulation *Fa* : Si-alcényle, de préférence Si-Vinyle. 15 L'autre composant, sans catalyseur comprend au moins un POS de type B à fonctions de réticulation *Fb* : Si-H.

Généralement, les POS de type A et les POS de type B comprennent au moins deux groupements Si-Vi et Si-H respectivement par molécule, de préférence en  $\alpha$ ,  $\omega$  pour les POS de type A ; au moins l'un des deux devant comprendre au moins trois fonctions de 20 réticulation par molécule.

Ces systèmes bi-composants peuvent également comporter un inhibiteur du platine permettant aux composants de ne réticuler qu'une fois mélangés ensemble, éventuellement en ayant été chauffés. Comme exemples d'inhibiteurs on peut citer :

- les polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques, substitués par au 25 moins un alcényle, le tétraméthylvinyltérasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques (Irgafos® P-EPQ, par exemple),
- les amides insaturés,
- les maléates alkylés,
- et les alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874).

De telles compositions peuvent aussi être présentées sous forme de systèmes 35 monocomposants qui ne réticulent qu'après avoir été chauffés.

Les compositions silicones réticulables ou durcissables en élastomères par polycondensation à température ambiante ou à des températures plus élevées (< généralement à 100°C), sont classiquement conditionnées sous forme de systèmes

monocomposants (c'est-à-dire comprenant un seul emballage) ou de systèmes bi-composants (c'est-à-dire comprenant deux parties emballées séparément et devant être mélangées au moment de l'emploi).

Dans les systèmes bi-composants, l'un des composants comprend en particulier  
5 un POS de type *C* présentant des extrémités réactives *Fc* notamment hydroxydiméthylsiloxy, l'autre composant comportant le catalyseur de la réaction de polycondensation. Ce catalyseur peut être un composé métallique, comme par exemple un composé organique de l'étain. Ce composant comportant le catalyseur peut comprendre également un agent réticulant *D* porteur de fonctions *Fd* aptes à réagir avec les fonctions réactives *Fc* du POS *C*.  
10

De telles compositions peuvent aussi être présentées sous forme de systèmes monocomposants qui réticulent à température ambiante, en présence d'humidité.

Dans le cas des compositions anti-mousses à base de silicones non réactifs, les charges mises en œuvre sont des charges particulières du type de celles évoquées ci-dessus  
15 pour les compositions élastomères. Ces charges agissent au travers de leur caractère indéformable, leur géométrie et leurs dimensions ainsi que par l'intermédiaire des interactions qu'elles échangent avec le milieu environnant.

La préparation de suspensions concentrées (empâtages) de charges particulières renforçantes dans des huiles silicones réactives ou non, destinées à produire  
20 des élastomères réticulables ou des compositions silicone anti-mousse, est une étape des procédés d'élaboration des compositions élastomères largement répandue dans le domaine des élastomères silicones.

Les charges particulières renforçantes les plus connues sont à base de silice de pyrogénération, mais des substances telles que la silice de précipitation, l'oxyde de titane,  
25 par exemple, peuvent également être utilisées dans certains cas.

Ces charges ont une surface spécifique BET d'au moins 1 m<sup>2</sup>/g jusqu'à généralement 400 m<sup>2</sup>/g. Ce sont des poudres ultrafines qui peuvent être dispersées dans des huiles silicones. Cette dispersion pose des problèmes de mélange de la charge pulvérulente avec l'huile et l'on doit particulièrement veiller à obtenir une distribution uniforme de la charge dans la  
30 suspension.

Une autre difficulté à surmonter est liée à la rhéologie des suspensions préparées. En effet, il est clair que l'introduction dans l'huile silicone d'une charge particulaire pulvérulente de très faible granulométrie, induit nécessairement une augmentation notable de la viscosité. Or cette caractéristique, bien qu'elle soit associée à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques pour les élastomères silicones comprenant la suspension comme matière première, est préjudiciable à la manipulation et au façonnage de la suspension et des compositions silicones en contenant. Il est en effet plus commode

de manipuler pour le moulage, l'extrusion, l'enduction ou le façonnage, des compositions fluides qui se prêtent aisément au pompage, à l'écoulement ou au mélange avec des additifs fonctionnels, entre autres.

Concernant les anti-mousses, des compositions fluides sont généralement recherchées ; l'utilisation d'un intermédiaire de fabrication consistant en une suspension concentrée conforme à l'invention décrite ci-après, est un moyen d'atteindre cet objectif.

Ces problèmes liés à la manipulation des charges renforçantes et à la très grande viscosité des empâtages les contenant, engendrent un troisième inconvénient majeur d'ordre économique lié à la complexité des matériels à utiliser.

La problématique ici considérée peut donc se résumer comme étant la recherche d'un nouveau procédé de préparation de suspensions de charges particulières fines dans les huiles silicones :

- qui conduise à des suspensions homogènes et ayant une fine distribution des particules dans la matrice silicone,
- qui procure une adaptation de la rhéologie de la suspension aux contraintes de manipulation ("*processabilité*"),
- qui permette d'obtenir in fine des élastomères réticulés présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes,
- et qui soit économique.

On connaît un certain nombre de procédés de préparation de suspensions de charges particulières fines dans les huiles silicones couplé à un traitement de compatibilisation de la charge particulaire fine (silice). Ce traitement est destiné à rendre la charge renforçante -de préférence silicique- compatible avec la phase silicone. En effet, ce type de charge plutôt hydrophile, gagne à devenir hydrophobe pour pouvoir exercer au mieux sa fonction de renforcement mécanique de la matière silicone, une fois réticulée.

Il existe principalement deux types d'agents de compatibilisation :

- ceux à base d'HexaMéthylDisilaZane (HMDZ),
- et ceux à base d'halogénosilanes (chlorosilanes).

Ce traitement de compatibilisation peut intervenir avant et/ou pendant et/ou après l'incorporation de la charge (e.g. silice) dans les huiles polyorganosiloxanes.

De nombreux documents brevets se rapportent à la préparation de suspensions de silice traitée HMDZ dans une matière silicone polyorganosiloxanique.

Il en est ainsi pour les références suivantes:

➤ La demande de brevet français FR-A-2 320 324 décrit un procédé de distribution homogène dans des huiles polyorganosiloxaniques, d'une charge à base de silice de pyrogénéation fortement dispersée et de surface spécifique BET d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g. Ce procédé est caractérisé en ce que la charge est traitée durant l'incorporation, en présence d'eau, par un agent de compatibilisation (hexaméthyldisilazane). Ce traitement de compatibilisation de la silice avec l'huile silicone peut être qualifié de "précoce" puisque l'HMDZ est présent dès la mise en contact de la silice de combustion renforçante avec cette huile silicone.

10      ➤ La demande de brevet européen EP-A-0 462 032 décrit un procédé de préparation d'un empâtage utilisable notamment dans des compositions réticulables par réaction de polyaddition. Dans ce procédé, le traitement de compatibilisation à l'aide d'hexaméthyldisilazane, intervient après l'incorporation de la silice dans l'huile silicone. Ce mode de traitement est ici qualifié de "tardif".

15      ➤ Le brevet américain US-B-4 785 047 divulgue un traitement mixte de compatibilisation, à la frontière entre les traitements précoce et tardif évoqués ci-dessus. Ce brevet concerne plus précisément un procédé de préparation d'élastomères silicones transparents.

20      ➤ Les demandes de brevet PCT WO-A-98/58997 et WO-A-00/37549 concernent des procédés de préparation d'empâtages comportant des huiles silicone réactives par polyaddition et polycondensation, respectivement, dans lesquels on introduit une première fraction d'HMDZ (moins de 8 % du total) avant la mise en présence de l'huile silicone/silice de combustion en poudre et le reste de l'HMDZ après.

25      ➤ La demande de brevet PCT WO-A-02/44259 divulgue la préparation d'une suspension de silice de précipitation dans une huile silicone, cette suspension étant utilisable pour produire des silicones réticulables par polyaddition ou par polycondensation (élastomères RTV). La silice de précipitation est traitée à l'aide d'hexaméthyldisilazane (HMDZ) introduit en deux fractions (15 et 85 %) dans une huile silicone réticulable. La première fraction est d'abord mise en contact avec la silice de précipitation et l'eau.

30      ➤ S'agissant des préparations de compositions silicones comprenant une charge silicique rendue hydrophobe à l'aide de chlorosilanes, on peut citer les documents brevets suivants :

- Le brevet US-B-3 122 520 divulgue l'hydrophobisation de silice, consistant à mettre en présence une bouillie aqueuse de silice avec de l'HCl et à chauffer ce mélange entre 50 et 250° C (pH proche de 0). Sont ajoutés ensuite l'alcool isopropylique et l'héexaméthyldisiloxane. L'alcool isopropylique ou tout autre solvant organique non miscible à l'eau, permet le transfert de la silice "*hydrophobisée*" dans une phase organique. La phase aqueuse est séparée de la phase organique et on termine l'élimination de cette phase aqueuse par une étape de dévolatilisation.
- Le document WO-A-01/14480 enseigne la présence d'un agent de couplage (a) (e.g.  $\text{Me}_2\text{ViSiCl}_2$ ) et d'un composé (b) hydrophobisant organométallique (e.g.  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ). L'alcool isopropylique, l'HexaMéthylDiSiloxane (HMDS ou M<sub>2</sub>) ou le toluène font également partie des réactifs en plus de la bouillie de silice aqueuse. La température est également augmentée (65° C).
- Le contenu du document WO-A-01/12730 est comparable à celui du document WO-A-01/14480. L'hydrophobisation de silice sous forme de bouillie aqueuse est réalisée à pH acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou HCl), en présence d'isopropanol, d'HMDS avec un chauffage à 60-70°C. Les particules de silice précipitée hydrophobisées sont ensuite transférées dans une phase organique à base d'hexane par exemple. Le but est d'avoir 2 à 15 OH./nm<sup>2</sup>, une mouillabilité méthanol de 15 à 45 % et, après neutralisation, une teneur en carbone réduite (proche de 0) et un pH compris entre 3 et 10 et une blancheur M<sub>1</sub> inférieure à 0,4 %.
- Le document EP-A-1 048 696 (= US-B-6 184 408) concerne un procédé pour la préparation de silice précipitée, dans lequel cette silice précipitée est mélangée à de l'alcool isopropylique, à de l'eau, à de l'HMDS, puis à de l'HCl concentré et enfin à nouveau à de l'alcool isopropylique. Après trois heures de mélange à température ambiante, on met en œuvre du toluène dans lequel s'opère le transfert de la silice précipitée hydrophobisée.
- L'HMDS peut être remplacée par le  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ .
- Le document US-B-5 919 298 divulgue le traitement de silice de combustion avec de l'HMDS, de l'HCl, de l'eau et de l'isopropanol. L'hydrophobisation s'effectue à température ambiante. Ce brevet divulgue également le remplacement de l'HMDS par une combinaison hexenyldiméthylchlorosilane et diméthyldichlorosilane, avec une mise en œuvre ultérieure d'hexane pour effectuer le transfert de la silice hydrophobisée dans une phase organique.

- Dans le document WO-A-99/36356, la silice mise en œuvre est sous forme de bouillie aqueuse et le milieu réactionnel comprend du  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  en plus de l'isopropanol et de l'HCl. Le transfert s'effectue dans l'heptane. L'hydrophobisation est réalisée à température ambiante.

5

Dans tous ces documents illustrant la voie chlorosilane pour le traitement de compatibilisation, la silice de renforcement "*hydrophobisée*" est isolée sous forme de poudre, pour être stockée dans cet état et incorporée ensuite dans une matière silicone comprenant des huiles polyorganosiloxaniques réticulables. Il ne s'agit donc pas de procédés continus de préparation de compositions silicones chargées en silice hydrophobe, intégrant aussi bien le traitement d'hydrophobisation que le mélange de cette silice avec des matières silicones polyorganosiloxaniques.

10 Ces procédés connus ne sont donc pas des plus économiques, en raison de leur complexité (nombreuses manipulations) et des importantes quantités d'énergie qu'ils requièrent pour la mise sous forme de poudres de la silice hydrophobe et pour le mélange de ces poudres avec des huiles polysiloxaniques, qui peuvent être relativement visqueuses.

15 • Le brevet américain US-B-5 942 590 décrit la préparation d'un gel de silice dans lequel est incorporée une silice colloïdale, ce gel de silice étant rendu hydrophobe par traitement avec du diméthyldichlorosilane à pH 5,5. Selon cette préparation, un hydrogel de silice est préparé à partir de silicate de sodium et d'eau acidifiée avec HCl. De la silice colloïdal est ajoutée à cet hydrogel, et on ajuste le pH de la solution ainsi obtenue à 2,5. Le passage du pH de 2,5 à 5,5 et l'ajout d'une solution de silicate de sodium entraîne la transformation de la suspension de silice en gel de silice. Après élimination d'une partie de l'eau par chauffage à reflux sous agitation pendant deux heures, le gel de la silice est additionné d'isopropanol et de diméthyldichlorosilane. Cet ajout est suivi d'une étape de chauffage au cours de laquelle la silice est fonctionnalisée par le diméthyldichlorosilane. Après élimination d'eau, d'HCl et d'isopropanol par décantation, 20 une silice hydrophobe est récupérée dans le toluène. Ce dernier est ensuite éliminé par dévolatilisation thermique, pour obtenir un gel hydrophobe sec. Le diméthyldichlorosilane peut être remplacé par l'hexaméthyl-disiloxane ( $M_2$ ). Ces gels secs de silice hydrophobes peuvent être utilisés comme charge de renforcement dans des compositions élastomères silicone.

25 30 35 Le passage obligatoire par un gel de silice hydrophobe sec est un inconvénient notable du contenu technique du document. En effet, cela sous-tend un traitement thermique coûteux, qui rend le procédé plus complexe. En outre, il doit être souligné que les ajustements de pH prévus dans le procédé selon l'US-B-5 942 590, ne sont pas facile à

mettre en œuvre dans un procédé industriel. De plus, ils sont susceptibles de générer des sels gênants notamment du fait qu'ils induisent de l'instabilité, qu'ils sont porteurs d'une hydrophilie résiduelle et qu'ils peuvent nuire à la transparence du matériau.

5 Dans un tel contexte technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé économique de préparation d'une suspension d'une charge particulière traitée à l'aide d'un agent de compatibilisation à base d'halogénosilanes, dans une huile silicone, cette suspension pouvant être utile comme matière première pour l'élaboration :

10 ➤ de compositions silicones bicomposantes, voire monocomposantes, réticulables notamment par polyaddition, polycondensation ou déshydrogénocondensation, en élastomères silicones,

➤ ou de compositions silicone anti-mousse.

Ce procédé se doit de satisfaire au cahier des charges suivant :

15 - couplage dans une seule et même séquence de fabrication du traitement de compatibilisation de la silice notamment à l'aide d'halogénosilanes et mélange de la silice avec une matière silicone polysiloxanique susceptible d'être utilisée directement comme matière première pour la préparation de compositions silicones réticulables,

20 - uniformisation et homogénéisation de la distribution de la charge dans l'huile silicone,

- optimisation de la dispersion,

- viscosité adaptée à la manipulation et à la transformation de la suspension,

25 - propriétés mécaniques des élastomères résultants d'un niveau acceptable, ou propriétés anti-mousse de qualité,

- coût réduit.

30 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de préparation d'une suspension charge renforçante/huile silicone pour élastomères, qui soit simple à mettre en œuvre et applicable à l'échelle industrielle.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé performant et direct d'obtention d'une suspension de charge renforçante dans une huile silicone pour élastomères, ce procédé étant du type de celui visé dans les objectifs susmentionnés.

35 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention d'une composition silicone, réticulable par polyaddition ou polycondensation pour former un élastomère et comprenant comme élément constitutif la suspension telle qu'obtenue par le procédé visé ci-dessus.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention d'une composition silicone anti-mousse et comprenant comme élément constitutif la suspension telle qu'obtenue par le procédé visé ci-dessus.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui 5 concerne un procédé de préparation d'une suspension d'une charge particulaire silicique, dans une matière silicone (MS) comprenant :

➤ *MS<sub>1</sub> polyaddition:*

- au moins un polyorganosiloxane POS de type *A* porteur de fonctions de réticulation *Fa* alcényles aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb* (SiH) d'au moins un POS de type *B*, ce POS *A* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

- et au moins un POS de type *B* porteur de fonctions de réticulation *Fb* (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fa* alcényles du ou des POS *A* ;

○ et/ou *MS<sub>2</sub> polycondensation:*

- au moins un POS de type *C* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc* et/ou de fonctions OR (R= alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) précurseur des fonctions *Fc'*, ces fonctions de réticulation *Fc* étant aptes à réagir avec des fonctions de réticulation *Fc* de ce POS *C* ou d'autres POS *C*, et avec des fonctions de réticulation d'au moins un réticulant *D*, ce POS *C* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

➤ et/ou *MS<sub>3</sub> polydeshydrogénation:*

- au moins un POS de type *C'* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc'* et/ou de fonctions OR' (R'= alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) précurseur des fonctions *Fc'*, ces fonctions de réticulation *Fc'* étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation *Fb'* (SiH) d'au moins un POS de type *B'*, ce POS *C'* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

- et au moins un POS de type *B'* porteur de fonctions de réticulation *Fb'* (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb'* OH ou OR' du ou des POS *C'* ;

30 ➤ et/ou *MS<sub>4</sub>:*

- ou au moins un POS (*E*) non réactif ;

cette suspension étant, notamment, utilisable pour produire des compositions réticulables par polyaddition et/ou par polycondensation et/ou par déshydrogénation ou des compositions silicone anti-mousse ;

35 ce procédé étant du genre de ceux dans lesquels une suspension aqueuse de charge particulaire silicique est rendue hydrophobe par traitement à l'aide d'au moins un réactif halogéné, ce traitement comprenant un transfert de la silice rendue hydrophobe dans une phase non aqueuse et au moins une étape d'élimination au moins partielle de l'eau ;

caractérisée en ce que :

- a) on prépare ou on met en œuvre une suspension aqueuse de silice comprenant :
  - ~ de la silice,
  - ~ de l'eau éventuellement acidifiée,
  - ~ au moins un stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène ;
- b) éventuellement, on incorpore une partie de la matière silicone MS, dans la suspension aqueuse de silice obtenue à l'issue de l'étape a) ;
- c) on greffe sur la silice des motifs hydrophobes formés par des motifs  $\equiv Si-(R^c)_{1 à 3}$  avec  $R^c$  = hydrogén, alkyle en  $C_1-C_{30}$ , alcényle en  $C_2-C_{30}$ , aryle, ces groupements  $R^c$  étant éventuellement substitués (de préférence halogénés), en mettant cette silice en présence d'halogénosilanes précurseurs de ces motifs et en laissant réagir, de préférence en agitant l'ensemble, éventuellement à chaud ;
- d) on fait en sorte que s'opère le transfert de la silice greffée par des motifs hydrophobes, de la phase aqueuse vers la phase non aqueuse ;
- e) éventuellement on soutire au moins une partie de la phase aqueuse et des sous-produits de réaction ;
- f) on refroidit si nécessaire ;
- g) éventuellement on lave l'acidité résiduelle de la phase non aqueuse ;
- h) on mélange la totalité ou le reste de la matière silicone MS avec la charge désormais hydrophobe ;
- i) on évapore l'eau résiduelle ;
- j) et on recueille une huile constituée par une suspension de charge particulière hydrophobe dans une matière silicone réticulable, de préférence sans jamais être passé par une silice hydrophobe séchée.

Par "silice hydrophobe séchée", on entend au sens de la présente invention et dans tout le présent exposé, une silice hydrophobe comportant moins de 10 % d'extractibles non fixés sur la silice hydrophobe. Le terme "extractibles" désignant :

- soit des produits volatils éliminables de la silice hydrophobe, par traitement d'une heure à 150°C, à pression atmosphérique normale ;
- soit des produits extractibles de la silice hydrophobe par contact avec un solvant des silicones (e.g. hexane, cyclohexane, heptane,  $CCl_4$ , octane, dichlorométhane, toluène, méthyléthyl-cétone, méthylisobutylcétone, white spirit, xylène), à raison de 5 et 30 % en poids de silice hydrophobe par rapport au solvant, pendant au moins 8 jours, sous agitation, à 25 °C et sous pression atmosphérique normale.

Il est du mérite des inventeurs, après de nombreuses recherches et expérimentations :

5 ➤ d'avoir osé le couplage du traitement pour rendre hydrophobe la silice et le mélange de cette dernière avec l'huile silicone, en un seul et même protocole opératoire, sans passage par l'état pulvérulent pour la silice; sachant que l'on aurait pu craindre a priori qu'il reste de l'eau ou de l'acidité et que le transfert ne se fasse pas ;

10 ➤ et mis en œuvre des halogénosilanes (e.g. chloro) dans un milieu aqueux, sans pour autant compromettre la stabilité des réactifs halogénosilanes et ainsi leur permettre de réagir avec la silice.

Les avantages de ce nouveau procédé d'élaboration de suspensions siliciques, sont notamment :

15 ◆ réduction significative du coût,

◆ mise en œuvre facile,

◆ obtention de suspensions douées de qualités rhéologiques et d'un comportement viscoélastique appropriés (pas ou faible seuil d'écoulement); en particulier, elles ont une fluidité stable dans le temps et adaptée aux opérations de manipulation et de transformation, telles que le pompage, l'acheminement, le mélange, le façonnage, le moulage, l'extrusion, etc....,

20 ◆ et de surcroît, mise en œuvre -débouillage- facilité pour les compositions élastomères préparées à partir de ces suspensions.

25

Au sens de l'invention, l'éventualité attachée à l'étape e) de soutirage de la phase aqueuse s'interprète comme suit :

30 - pour une composition silicone élastomère, l'étape e) est obligatoire et elle est même parachevée par une dévolatilisation (distillation) pour éliminer en totalité les volatils dont l'eau ;

- pour une composition silicone anti-mousse, on peut éventuellement s'affranchir d'éliminer les espèces volatiles dont l'eau, en vue d'une émulsification ultérieure.

35 L'un des intérêts majeurs de l'invention est que cet acquis économique ne se fait pas au détriment des autres avantages du procédé et des propriétés mécaniques finales de l'élastomère réticulé ou des propriétés anti-mousse, selon le cas.

Suivant une disposition préférée de l'invention, on fait en sorte que, au moins lors de l'étape a) (avantageusement tout au long du procédé), le pH de cette suspension soit  $\leq 2$ , de préférence  $\leq 1$ .

5 L'invention vise également un traitement destiné à rendre la silice hydrophobe, lequel traitement étant susceptible d'être mis en œuvre dans le procédé de préparation d'une suspension d'une charge (par ex. silicique) dans une silicone.

Ce procédé est caractérisé en ce que :

a') on met en présence :

10     ■ une suspension aqueuse de silice comprenant 100 parties en poids sec de silice, éventuellement acidifiée à l'aide de 20 à 60 (de préférence de 30 à 50) parties en poids d'au moins un acide, sachant que le pH de la phase non aqueuse est de préférence  $\leq 2$ , de préférence  $\leq 1$  ;

15     ■ 0 à 500 (de préférence 0 à 300) parties en poids d'un précurseur de résine silicone, de préférence du silicate de sodium,

■ 5 à 500 (de préférence de 10 à 200) parties en poids d'un stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène non aqueux,

■ 5 à 500 (de préférence de 10 à 200) parties en poids sec d'au moins un précurseur de motifs hydrophobes formés par des motifs  $\equiv\text{Si}-(\text{R}^c)_1 \text{ à } 3$  avec  $\text{R}^c$  = hydrogén, alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , aryle, ces groupements  $\text{R}^c$  étant éventuellement substitués (de préférence halogénés),

■ 40 à 2000 (de préférence de 50 à 800) parties en poids de matière silicone MS,

25     b') on chauffe le milieu réactionnel ainsi obtenu,

c') éventuellement on refroidit,

d') on soutire la phase aqueuse et des sous-produits de réaction,

e') on récupère la phase non aqueuse comprenant la silice désormais hydrophobe,

f') éventuellement on lave l'acidité résiduelle de la phase non aqueuse,

30     g') éventuellement on élimine le liquide de la phase non aqueuse pour récupérer la silice hydrophobe sous forme pulvérulente.

Avantageusement, l'eau représente 2 à 8000, de préférence 200 à 1000 parties en poids pour 100 parties en poids de silice sur sec.

Cette succession originale d'opérations permet d'optimiser le greffage de motifs  $-\text{Si}-(\text{R}^c)_1 \text{ à } 3$  hydrophobes sur la silice.

Par résine silicone, on entend, au sens de l'invention, une résine comprenant des motifs siloxy Q et/ou T et éventuellement des motifs siloxy M et/ou D et/ou  $Q^{ORq'}$  et/ou  $T^{ORt'}$  et/ou  $M^{ORm'}$  et/ou  $D^{ORd'}$ .

5 Les règles de nomenclature suivantes sont adoptées dans le présent exposé pour les motifs siloxy :

M :  $(R^m)_3SiO_{1/2}$

avec  $R^m$  = hydrogén, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, aryle, ces groupements R<sup>m</sup> étant éventuellement substitués (de préférence halogénés)

10

$M^{ORm'}$  :  $(R^m)_a(ORm')_b SiO_{1/2}$

avec R<sup>m</sup> tel que défini supra et a+b = 3 et Rm' = H ou radical de même définition que R<sup>m</sup>

D :  $(R^d)_2 SiO_{2/2}$

15 avec R<sup>d</sup> ayant la même définition que celle donnée supra pour R<sup>m</sup>

$D^{ORd'}$  :  $(R^d)(ORd') SiO_{2/2}$

avec R<sup>d</sup> tel que défini supra et Rd' = H ou radical de même définition que R<sup>m</sup>

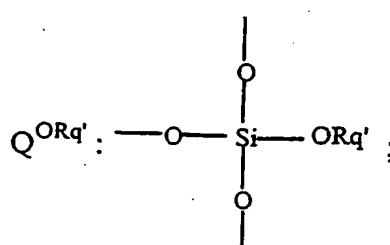
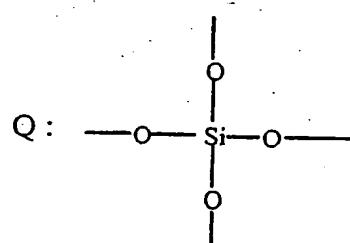
20 T :  $(R^t) SiO_{3/2}$

avec R<sup>t</sup> ayant la même définition que celle donnée supra pour R<sup>m</sup>

$T^{ORt'}$  :  $(ORt') SiO_{3/2}$

avec Rt' = H ou radical de même définition que R<sup>m</sup>

25



avec  $Rq' = H$  ou radical de même définition que  $R^m$ .

5 L'introduction d'un précurseur de résine silicone dans le milieu réactionnel lors de l'étape a) du procédé de préparation d'une suspension de silice dans une huile, selon un mode préféré de l'invention ou lors de l'étape a') du traitement "d'hydrophobisation" de silice susvisé correspond à une variante avantageuse de l'invention.

Le précurseur de telles résines silicones (préférablement un silicate de sodium) se transforme en acide polysilicique en présence d'eau acidifiée de préférence à un  $pH \leq 2$ . Cet acide forme un réseau de motifs Q qui s'agrègent sur la silice initialement mise en œuvre. La fonctionnalisation ("hydrophobation") de réseau à l'aide d'AC II intervient ensuite.

10 On obtient ainsi une phase silicone contenant de la résine MQ avec un cœur Q de forte taille. La phase aqueuse est dénuée de toute trace de silice.

15 Le précurseur de telles résines est préférablement un silicate de sodium ( $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ) avec un rapport pondéral  $SiO_2 / Na_2O$  avantageusement compris entre 3,2 et 3,6. Il est mis en œuvre à raison de 20 à 40 % en poids, de préférence environ 35 % en poids par rapport à l'eau présente dans le milieu.

20 En pratique, le précurseur de résines silicones peut être mis en œuvre sous la forme d'une solution aqueuse.

Les conditions de formation de résine silicone (par exemple MQ) sont avantageusement conformes à celles décrites dans les brevets US-B-2 676 182, US-B-2 814 601.

25 Suivant une variante intéressante du procédé selon l'invention, on greffe sur la silice des motifs fonctionnels autres que les motifs hydrophobes, en mettant cette dernière en présence d'halogénosilanes précurseurs de ces greffons fonctionnels.

30 Les fonctions susceptibles d'être procurées à la silice par ces motifs sont par exemple les suivantes : bactéricide, bactériostatique, chromophore, fluorescence, "anti-fouling", modificateur d'indice de réfraction, couplage avec le réseau silicone (e.g. halogéno-alcoxy-alcényl-silane, ... et leurs associations.

Pour parfaire le procédé selon l'invention, les conditions les plus appropriées se sont avérées être celles consistant à choisir :

35 ▪ une ou des silice(s) de précipitation, se présentant de préférence essentiellement sous forme de bouillie et dont la surface spécifique BET est comprise entre 50 et 400  $m^2/g$ ,

- et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25°C de la suspension soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence inférieure ou égale à 150 Pa.s.

5 On donne ci-après plus de détails sur les silices de précipitation préférées conformément à l'invention.

Classiquement, une silice de précipitation résulte d'une succession d'opérations qui peuvent être par exemple :

10 - précipitation de la silice en phase aqueuse par acidification, par addition d'acide sur un pied de cuve de silicate ou par addition simultanée totale ou partielle d'acide et de silicate sur un pied de cuve d'eau ou de solution de silicate,

- filtration permettant de récupérer une phase enrichie en silice,

- éventuellement délitage du filtrat de silice précipitée pour préparer une suspension aqueuse facilement manipulable,

15 - éventuellement séchage de la silice précipitée,

- éventuellement broyage et/ou compactage de la poudre de silice précipitée,

- et éventuellement ensachage de la silice précipitée en poudre ainsi obtenue.

20 La préparation de silice précipitée utilisée dans le cadre de l'invention, est décrite dans les documents EP-A-0 520 862, WO-A-95/09127 et WO-A-95/09128. Ainsi, la silice précipitée mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut se présenter sous forme de poudre ou de sous forme de bouillie aqueuse prélevée au stade de la filtration ou du délitage.

25 Au sens de l'invention, le terme "poudre" employé pour qualifier la silice précipitée, désigne de la silice précipitée à l'état solide, se présentant en général sous forme pulvérulente ou sous forme de granulés ou de billes sensiblement sphériques.

30 Suivant une caractéristique préférée de l'invention, on choisit une ou des silice(s) de précipitation dont la surface spécifique BET est comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25°C de la suspension (empâtage) soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence à inférieure ou égale à 150 Pa.s. La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET, TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society, vol. 80, page 309 (1938)" correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987.

Avantageusement, la charge de silice de préférence (de précipitation) représente de 10 à 50 % en poids de la suspension. En pratique, cette charge est de l'ordre de 30 ± 10 % en poids.

Suivant une caractéristique avantageuse de l'invention, le stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène est choisi parmi les solvants organiques, de préférence dans le groupe comprenant les alcools (en particulier l'alcool isopropylique, l'éthanol et le butanol), les cétones (en particulier la MéthylIsoButylCétone : MIBK), les amides (en particulier la DiMéthylACétamide : DMAC), les alcanes (en particulier la tétrahydrofurane : THF) et leurs mélanges.

Il peut être noté que l'acidification de la suspension aqueuse (phase aqueuse) qui intervient éventuellement dans le procédé selon l'invention, est plutôt réalisée à l'aide d'un acide, de préférence d'un acide minéral, et plus préférentiellement encore un acide est choisi dans le groupe comportant : HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et leurs mélanges.

Un autre moyen que l'apport extérieur d'acide pour maintenir le pH de la suspension aqueuse (phase aqueuse) en dessous de la limite requise, consiste en la formation *in situ* d'acide -de préférence d'HCl- par réaction de l'halogénosilane précurseur de motifs hydrophobes, avec l'eau.

De préférence, la matière silicone MS comprend au moins un oligoorganosiloxane, de préférence un diorganosiloxane, et plus préférentiellement encore l'hexaméthyldisiloxane (HMDS ou M<sub>2</sub>).

L'(ou les)oligoorganosiloxane(s) de la MS peut (peuvent) être associé(s) à un ou plusieurs polyorganosiloxanes (POS) de tous types, notamment A,B,C,D,E tels que visés supra et définis plus en détails infra.

Au sens de l'invention, le terme "oligoorganosiloxane" désigne un oligomère siloxanique comprenant de 2 à 10 unités siloxy de type M, D, ou T telles que définies supra, tandis qu'un polyorganosiloxane désigne un polymère en comprenant de 11 à 10000, de préférence de 100 à 5000.

Conformément à l'invention, la matière silicone MS de nature oligoorganosiloxanique correspond préférablement à la première fraction éventuellement mise en œuvre, lors de l'étape b) du procédé selon l'invention de préparation d'une suspension de silice dans une huile silicone.

Avantageusement, l'halogénosilane précurseur de motifs hydrophobes est un alkylhalogénosilane, de préférence un alkylchlorosilane, et plus préférentiellement encore un méthylchlorosilane.

Cet alkylhalogénosilane est très avantageusement un bloqueur de type monosilane, par exemple le  $(CH_3)_3SiCl$ . Ce bloqueur limite la croissance de la silice, voire de la résine silicone issue du silicate de sodium, mis en œuvre à l'étape a) ou a').

5 Conformément à l'invention, il n'est pas exclu de prévoir en complément ou en remplacement du (ou des) bloqueur(s) préféré(s) susvisé(s), un ou plusieurs halogénosilane(s) différent(s) et choisi(s) dans le groupe comprenant :

- les dialkyldihalogénomonosilanes par exemple  $(CH_3)_2SiCl_2$ ,
- les dialkylhydrogénodihalogénomonosilanes par exemple  $(CH_3)_2SiCl_2$ ,
- 10 ▪ les alkylhydrogénodihalogénomonosilanes par exemple  $CH_3SiHCl_2$ ,
- les alkylalcényldihalogénomonosilanes par exemple  $(CH_3)ViSiCl_2$ ,
- les dialkylalcénylhalogénomonosilanes par exemple  $(CH_3)_2ViSiCl$ ,
- les alkyltrihalogénomonosilanes par exemple  $(CH_3)_3SiCl_3$ ,
- les hydrogénotrihalogénomonosilanes par exemple  $HSiCl_3$ ,
- 15 ▪ les alcényltrihalogénomonosilanes par exemple  $ViSiCl_3$ ,
- et leurs mélanges.

20 L'alkyle peut être un alkyle en  $C_1-C_{30}$ , l'alcényle un alcényle en  $C_2-C_{30}$ . Les substituants alkyle, alcényle ou hydrogéné peuvent être associés ou remplacés par un aryle. Ces groupements alkyles, alcényles, ou aryles peuvent être éventuellement substitués (de préférence halogénés).

25 L'alkyle et l'halogène préférés sont le méthyle et le chlore respectivement et l'alcényle est de préférence  $Vi =$  vinyle.

30 Conformément à un mode préféré de mise en œuvre, le procédé selon l'invention consiste essentiellement à utiliser une poudre de silice précipitée et à mettre en œuvre les opérations suivantes :

- on introduit dans l'enceinte agitée de préparation, les produits concernés dans l'ordre suivant :

- 35 1. la suspension aqueuse de silice, éventuellement en plusieurs fractions, le stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène -de préférence constitué par de l'alcool isopropylique-, éventuellement un acide -de préférence  $HCl^-$ ;
- 2. un précurseur de motifs hydrophobes :  $\equiv Si-(R^c)_{1-3}$  avec  $R^c =$  hydrogéné, alkyle en  $C_1-C_{30}$ , alcényle en  $C_2-C_{30}$ , aryle, ces groupements  $R^c$  étant éventuellement substitués (de préférence halogénés), -de préférence  $(CH_3)_3SiCl^-$ ;

3. une partie de la MS constituée par au moins un oligoorganosiloxane -de préférence l'hexaméthyldisiloxane ( $M_2$ )- ;

- on chauffe à une température voisine de la température de reflux du stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène -de préférence celle de l'alcool isopropylique comprise entre 70 et 80 °C ;
- éventuellement, on refroidit ;
- on sépare la phase aqueuse de la phase non aqueuse -de préférence par décantation- ;
- on élimine la phase non aqueuse ;
- éventuellement au moins une fois, on procède à un lavage de cette phase non aqueuse, à l'aide d'un liquide aqueux puis on élimine la phase aqueuse de lavage ;
- on mélange la phase silicone non aqueuse, éventuellement lavée, avec la totalité ou le reste de la matière silicone MS avec la silice désormais hydrophobe, cette MS comprenant de préférence au moins un polyorganosiloxane POS ;
- on recueille une suspension huileuse de charge silicique particulaire hydrophobe dans une matière silicone MS réticulable, sans jamais être passé par une silice hydrophobe séchée.

Dans ce mode préféré de mise en œuvre avec de la silice précipitée en poudre, les proportions des différents ingrédients sont les suivantes (en parties en poids sec pour tout ce qui n'est pas de l'eau) :

- silice : 100 ;
- acide (e.g. HCl) : 20 à 60, de préférence de 30 à 50 ;
- précurseur de  $-Si-(R^c)_1 \text{ à } 3$  {e.g.  $(CH_3)_3SiCl$ }, 5 à 500, de préférence de 10 à 200 ;
- stabilisant/initiateur de liaisons H (e.g. isopranol) : 0 à 20, de préférence de 1 à 10 ;
- huile de MS : 40 à 2000, constituée exclusivement ou non d'oligoorganosiloxane -de préférence de  $M_2$  ;
- eau : 2 à 8000, de préférence 200 à 1000.

De préférence, la silice utilisée se présente essentiellement sous forme de bouillie de silice(s) précipitée(s). Cela évite l'étape de préparation de la bouillie dans l'enceinte de préparation. Par ailleurs, il est clair que la manipulation d'une bouillie est beaucoup plus aisée que la manipulation de grands volumes de poudre, qui de plus obligent à chasser l'air correspondant du mélange en cours de réalisation.

La siccité de la bouillie de silice est généralement comprise entre 1 et 50 % en poids, de préférence entre 10 et 40 % en poids.

Ce nouveau procédé de préparation s'avère particulièrement économique et permet une incorporation facile des ingrédients avec des outils peu consommateur d'énergie. En effet, la composition reste facilement malléable tout au long du procédé sans

que cela ne nécessite énormément de puissance pour le malaxage. Ce procédé aboutit de plus, dans le cas des élastomères silicone réticulables, à des propriétés d'usage des élastomères tout à fait à la hauteur des spécifications attendues, par comparaison aux procédés classiques à l'aide de silice de combustion. Il en va de même en ce qui concerne 5 les empâtages destinés à préparer des compositions anti-mousses.

Les différentes étapes du procédé peuvent être de durées variables et accomplies dans des appareillages séparés.

10 Quelle que soit la forme poudre ou bouillie de la silice de précipitation, il est particulièrement intéressant de constater que le débullage des compositions pour élastomères préparées avec l'empâtage, est beaucoup plus facile qu'auparavant.

15 S'agissant des huiles silicones mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention, on choisira, de préférence, des polydiorganosiloxanes linéaires ou cycliques, et préféablement linéaires.

Ainsi, la matière silicone peut être, en premier lieu, une MS<sub>1</sub> polyaddition comportant :

- au moins une huile silicone réactive POS A dont les fonctions de réticulation Fa sont 20 des fonctions alcényle - de préférence vinyle -, ces POS A :
  - comprenant au moins deux groupements Si-Fa par molécule, de préférence situés chacun à une extrémité de la chaîne,
  - et ayant une viscosité dynamique à 25° C, inférieure ou égale à 250 25 Pa.s, de préférence à 100 Pa.s et plus préférentiellement encore à 10 Pa.s,

ce POS A étant destiné à réagir avec le POS B,

- au moins une huile silicone réactive POS B, dont les fonctions de réticulation Fb sont 30 des fonctions hydrogène, ce POS B comprenant au moins deux groupements Si-H par molécule (de préférence au moins trois quand le POS A ne comprend que deux Si-Vi par molécule), ces Si-H étant avantageusement situés dans la chaîne,
- et/ou au moins un POS E non réactif

Pour que cette matière silicone MS<sub>1</sub> soit réticulable par polyaddition, il est 35 nécessaire de lui adjoindre :

- un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polyaddition (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;

- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des 5 plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

Le POS *A* peut être -par exemple- une huile polydialkyle-(méthyle)-siloxane  $\alpha,\omega$ -divinylé. De préférence, le POS *A* utilisé pour la préparation de la suspension est un POS 10 *A* vinylé porteur d'au moins deux motifs Si-Vi par molécule, de préférence au moins trois par molécule, quand le POS *B* ne comporte que deux motifs Si-H par molécule.

Le POS *B* est par exemple le polyalkyl(méthyl)hydrogénosiloxane ou bien encore un POS hydrogéné ramifié comportant des motifs tri ou tétrafonctionnels et des motifs porteurs de SiH.

15 Le POS *E* peut être un polydiorganosiloxane, tel qu'un polyalkyle de préférence polydiméthylsiloxane à extrémités triméthylsilyles. Les huiles silicones (*A*, *B*, *E*) préférées comprennent essentiellement des motifs  $R_2^1 SiO$ , les symboles  $R^1$ , identiques ou différents, représentant des groupements (cyclo)alkyles en  $C_1-C_{30}$  éventuellement halogénés, des groupements (cyclo)alcényles en  $C_2-C_{30}$  20 éventuellement halogénés, ou des groupements aryles éventuellement substitués ou halogénés.

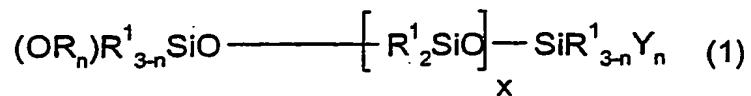
A titre de groupements :

- alkyle : on peut citer notamment les groupements méthyle, éthyle propyle et butyle,
- alkyle halogéné : on peut citer le 3,3-trifluoropropyle,
- 25 - cyclo-alkyle : on peut citer le cyclo-hexyle,
- alcényle : vinyle,
- aryle : on peut citer le groupement phényle.

En second lieu, la matière silicone peut être une  $MS_2$  polycondensation comportant :

30

- au moins une huile silicone réactive POS *C* dont les fonctions de réticulation *Fc* réagissent par polycondensation, ces POS *C* répondant à la formule (1) suivante :



\*  $R^1$  représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents, et  $Y$  représente des groupements hydrolysables ou condensables  $OR^{11}$  avec  $R^{11}$  répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour  $R^c$ ,

5 \*  $n$  est choisi parmi 1, 2 et 3 avec  $n = 1$ , quand  $R = H$  est un hydroxy, et  $x$  a une valeur suffisante pour conférer aux huiles de formule (1) une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s,

10 ce POS  $C$  étant destiné à réagir avec un autre POS  $C$  ou avec au moins un réticulant  $D$ .

▪ et/ou au moins un POS  $E$  non réactif différent du ou des POS  $C$ .

Pour que cette matière silicone  $MS_2$  soit réticulable par polycondensation, il est nécessaire de lui adjoindre :

15 ▪ un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de condensation ;

▪ éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;

▪ éventuellement de l'eau ;

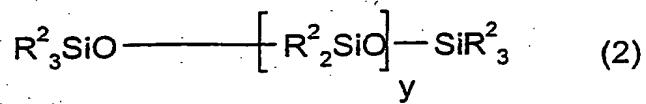
20 ▪ éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

25 Dans les produits de formule (1) généralement utilisés industriellement, au moins 80 % en nombre des radicaux  $R$  sont des radicaux méthyle, les autres radicaux peuvent être généralement des radicaux phényle.

30 Les POS  $C$  réactifs utilisés de préférence sont les diorganopolysiloxanes  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxylés de formule (1) dans laquelle  $Y = OH$ ,  $n = 1$  et  $x$  a une valeur suffisante pour conférer aux polymères une viscosité dynamique à 25° C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s et, de préférence, entre 5.000 et 80.000 mPa.s.

35 Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme POS  $C$  hydroxylés de formule (1) un mélange constitué de plusieurs polymères hydroxylés qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères hydroxylés de formule (1) peuvent éventuellement comprendre, à côté des motifs  $D$ , des motifs  $T$  et/ou des motifs  $Q$  dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs  $T$  et/ou  $Q$  pour 100 atomes de silicium).

Cette  $MS_2$  polycondensation peut comprendre également une huile silicone non réactive comportant des POS *E* non réactifs répondant à la formule (2) suivante :



5

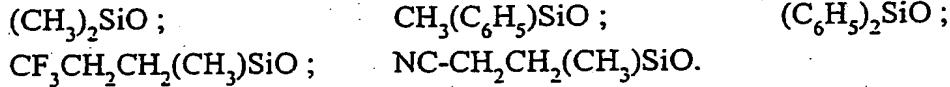
dans laquelle :

- \* les substituants  $R^2$ , identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents, de préférence alkyle en  $C_1-C_{30}$ , alcényle en  $C_2-C_{30}$ , aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés),
- 10 \* le symbole  $y$  a une valeur suffisante pour conférer aux polymères une viscosité dynamique à  $25^\circ C$  comprise entre 10 et 10.000 mPa.s.

15 Comme exemples de radicaux  $R^2$ , on peut citer les radicaux alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle et octyle, les radicaux phényle.

Comme exemples de radicaux  $R^2$  substitués, on peut citer les radicaux trifluoro-3,3,3 propyle, chlorophényle et bétacyanoéthyle.

20 A titre illustratif de motifs représentés par la formule  $R^2_2SiO$  peuvent être cités ceux de formules :



25 Il doit être indiqué de plus que les polymères hydroxylés de formule (2) peuvent éventuellement comprendre, à côté des motifs *D* de formule  $R^2_2SiO$ , des motifs *T* de formule  $R^2SiO_{3/2}$  et/ou des motifs  $SiO_2$  dans la proportion d'au plus 1 % (ces pourcentages exprimant le nombre de motifs *T* et/ou *Q* pour 100 atomes de silicium).

30 Les réticulants *D* destinés à réagir avec les POS *C* de la  $MS$  polycondensation sont porteurs de fonctions de réticulation hydroxyles *Fd* et/ou de fonctions  $OR^3$  ( $R^3$ = alkyle en  $C_1-C_{30}$ , alcényle en  $C_2-C_{30}$ , aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions *Fd*, ces fonctions de réticulation étant aptes à réagir avec d'autres fonctions *Fc* du POS *C* et/ou *Fd* du réticulant *D*. Ce dernier est de préférence choisi(s) parmi :

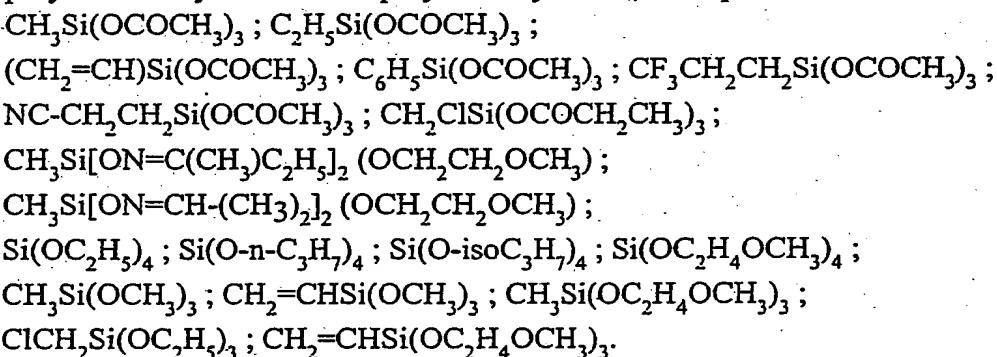
35 • les silanes de formule générale :



dans laquelle :

- les substituants  $R^3$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations générales ou particulières que celles données ci-avant dans la formule (1) pour  $R^1$ ,
- les symboles R, identiques ou différents, représentent les mêmes groupes que ceux mentionnés ci-avant dans la formule (1),
- les produits d'hydrolyse partielle d'un silane de formule (3), ledit réticulant  $D$  étant obligatoire quand le (ou les) POS  $C$  réactif(s) sont des POS  $\alpha, \omega$ -dihydroxylés, et facultatif (mais souhaitable) quand le (ou les) POS  $C$  réactif(s) portent à chaque extrémité de chaînes des groupes condensables (autres que OH) ou hydrolysables.

Comme autres exemples de réticulants  $D$  sélectionnés parmi les silanes monomères, on peut citer plus particulièrement les polyacyloxsilanes, les polyalcoxysilanes, les polycétiminoxsilanes et les polyiminoxsilanes, et en particulier les silanes suivants :



Les produits d'hydrolyse partielle, par exemple, des polyalcoxysilanes, appelés habituellement polysilicates d'alkyle, sont des produits bien connus. Le produit le plus couramment utilisé est le polysilicate d'éthyle 40<sup>®</sup> issu de l'hydrolyse partielle de  $Si(OC_2H_5)_4$ .

Les agents réticulants  $D$  utilisés de préférence dans le cas de l'emploi préféré de POS  $\alpha, \omega$ -dihydroxylés de formule (1), sont les alkyltrialcoxysilanes et les tétraalcoxysilanes de formule (3) où R représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et les produits d'hydrolyse partielle de ces silanes préférés.

En troisième lieu, la matière silicone peut être une  $MS_3$  polydéshydrogénation comportant :

- au moins un POS de type  $C'$  porteur de fonctions de réticulation hydroxyles  $Fc'$  et/ou de fonctions  $OR'$  (R'= alkyle en  $C_1-C_{30}$ , alcényle en  $C_2-C_{30}$ , aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des

fonctions  $Fc'$ , ces fonctions de réticulation  $Fc'$  étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation  $Fb'$  (SiH) d'au moins un POS de type  $B'$ , ce POS  $C'$  étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS ( $E$ ) non réactif ;

5 et au moins un POS de type  $B'$  porteur de fonctions de réticulation  $Fb'$  (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation  $Fb'$  OH ou OR' du ou des POS  $C'$ .

10 Pour plus de détails sur  $C'$  et  $B'$ , on se reportera aux définitions données ci-dessous pour  $C$  et  $B$  respectivement.

15 La vocation de la suspension charge renforçante/huile silicone préparée conformément à l'invention est d'être utilisée dans l'obtention de compositions silicones liquides ou pâteuses réticulables par polyaddition ou polycondensation, de préférence, en élastomère silicone dans l'atmosphère ambiante à température normale ou à température plus élevée, ou de compositions silicones liquides ou pâteuses non réactives (anti-mousse).

20 C'est ainsi que selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable par polyaddition, consistant à incorporer notamment dans la suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini ci-dessus, les produits suivants:

25

- éventuellement un ou plusieurs POS  $A$  tel que défini ci-dessus,
- un ou plusieurs POS  $B$  tel que défini ci-dessus,
- éventuellement un ou plusieurs POS  $E$  non réactif(s), tel(s) que défini(s) ci-dessus, utile(s) comme diluant(s),
- un système catalytique comprenant un catalyseur, de préférence de nature platinique, et éventuellement un inhibiteur.

Selon une première variante de ce procédé :

30

- on produit la composition sous forme de systèmes bi-composants  $P_1$  et  $P_2$  destinés à être mis en contact l'un à l'autre pour produire un élastomère réticulé par polyaddition entre les POS  $A$  et  $B$ ,
- et on fait en sorte que l'une seulement des parties  $P_1$  ou  $P_2$  contienne du catalyseur  $\varepsilon$ , l'autre contenant le POS  $B$ .

35

Suivant une deuxième variante de ce procédé de préparation de compositions liquides réticulables, on réalise un système monocomposant destiné à réticuler à l'air ambiant et/ou sous l'effet de la température.

5 Ces compositions réticulables par polyaddition en élastomères, peuvent également comprendre un ou plusieurs additifs fonctionnels  $\eta$ , tels que par exemple une charge non renforçante formée par de la craie, de la poudre de quartz, de la terre de diatomées, du mica, du kaolin, des alumines ou des oxydes de Fer. Ces éventuels additifs  $\eta$  peuvent également être constitués par des pigments, des agents antiadhésifs, des plastifiants ou des modificateurs de rhéologie, des stabilisants ou des promoteurs d'adhérence.

10 L'invention vise également un procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable par polycondensation caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer, notamment, dans la suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini ci-dessus, les produits suivants :

- 15 -  $\beta'$  - éventuellement un ou plusieurs POS C tel que défini ci-dessus ;
- $\delta'$  - un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) D ;
- $\gamma'$  - éventuellement un ou plusieurs POS E, tel que défini ci-dessus et utile(s) comme diluant(s) ;
- $\varepsilon'$  - un système catalytique comprenant un catalyseur de condensation ;
- $\nu'$  - éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- 20 -  $\rho'$  - éventuellement de l'eau ;
- $\kappa'$  - éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

25

Pour ce qui concerne les charges  $\nu'$ , elles ont généralement un diamètre particulaire supérieur à  $0,1 \mu\text{m}$  et sont choisies de préférence parmi le quartz broyé, les zirconates, les argiles calcinées, les terres de diatomées, le carbonate de calcium, des alumines.

30 Selon une première variante du procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable ou durcissable par polycondensation en élastomère, on produit une composition monocomposante (c'est-à-dire à un seul emballage) destinée à réticuler en présence d'humidité, en particulier d'humidité apportée par l'air ambiant ou par l'eau présente et/ou ajoutée au sein de la composition, à la température ambiante et/ou sous l'effet de la température pouvant aller, par exemple de  $25^\circ\text{C}$  à une valeur inférieure à  $100^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, le catalyseur de réticulation  $\varepsilon'$  utilisé est un catalyseur métallique qui est choisi notamment parmi les monocarboxylates d'étain, les dicarboxylates de diorganoétain, un

chélate d'étain de valence IV, un chélate d'étain de valence IV hexacoordiné, les silanes aminés, un dérivé organique du titane, un dérivé organique du zirconium.

5 Selon une seconde variante du procédé de préparation de compositions réticulables en élastomères :

- on produit chaque composition sous forme d'un système à deux composants (ou à deux emballages) P1 et P2, destinés à être mis en contact l'un avec l'autre pour conduire à un élastomère de polycondensation,
- et on fait en sorte que l'une seulement des parties P1 ou P2 contienne le catalyseur  $\varepsilon'$  et 10 éventuellement le (ou les) agent(s) réticulant(s) D, à l'exclusion du POS C.

Dans le cas des compositions à deux composants, le catalyseur  $\varepsilon'$  de 15 polycondensation utilisé est de préférence un dérivé organique de l'étain tel que défini supra, une amine ou un mélange de ces espèces ou un dérivé organique du titane.

15

L'invention vise également un procédé de préparation d'une composition silicone réticulable par polydéshydrogénation caractérisé en ce que en ce que l'on met en oeuvre une  $MS_3$  polydéshydrogénation comportant :

- 20 ▪ au moins un POS de type C' porteur de fonctions de réticulation hydroxyles  $Fc'$  et/ou de fonctions OR' (R'= alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions  $Fc'$ , ces fonctions de réticulation  $Fc'$  étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation  $Fb'$  (SiH) d'au moins un POS de type B', ce POS C' étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (E) non réactif,
- 25 ▪ au moins une huile silicone réactive POS B', dont les fonctions de réticulation  $Fb'$  sont des fonctions hydrogène, ce POS B' comprenant au moins deux groupements  $\equiv Si-H$  par molécule (de préférence au moins trois quand le POS A ne comprend que deux  $\equiv Si-Vi$  par molécule), ces  $\equiv Si-H$  étant avantageusement situés dans la chaîne,
- 30 ▪ et/ou au moins un POS E non réactif ;

et en ce que on incorpore :

- 35 □ un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polydéshydrogénation (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;

- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

5 Les mélanges intervenant dans ces procédés peuvent être réalisés à l'aide de dispositifs connus et appropriés. Il peut s'agir par exemple :

Des mélangeurs conventionnels utilisés habituellement pour ces préparations :

- mélangeurs à bras,
- mélangeurs internes,
- mélangeurs planétaires,
- mélangeurs à pales en soc de charrue,
- mélangeurs à double arbre co ou contra rotatif,
- mélangeurs extrudeurs continus,
- 10 - ou d'autres dispositifs discontinus ou continus :
  - réacteurs agités,
  - mélangeurs statiques.

20 L'opération de mélange s'effectue à température et à pression normales et de préférence sous atmosphère inerte ( $N_2$ ). Il convient d'ailleurs que, dans ces conditions, l'huile silicone, l'eau mais également l'agent de comptabilisation se trouvent sous forme liquide pour faciliter le mélange.

Les exemples qui suivent illustrent :

25 - la préparation des suspensions de charge renforçante dans une matière silicone, conformes à l'invention,

- l'application de ces suspensions comme matière première pour l'obtention de compositions bi-composantes réticulables en élastomères silicones RTV II de polyaddition,

30 - ainsi que l'évaluation des propriétés viscoélastiques des suspensions et des propriétés mécaniques des élastomères réticulés par polyaddition obtenus à partir desdites suspensions.

## EXEMPLES

### EXEMPLE 1 :

5 **Préparation d'une suspension de silice non broyée dans une huile silicone M<sub>2</sub>, avec acide chlorhydrique au départ**

Dans un réacteur de 3 L muni d'une agitation de type impeller et de deux contre-pales, sont chargés à température ambiante 885 g de slurry de silice de type Z160 (c'est à dire 10 une bouillie de silice de précipitation, de surface spécifique  $\approx 160 \text{ m}^2/\text{g}$ , non broyée, à 23 % d'extrait sec en poids dans l'eau et constituée par un produit intermédiaire de fabrication de silice), 317 g de propan-2-ol (stabilisant/initiateur de liaisons H) et 217 g 15 d'acide chlorhydrique 36 %. Le milieu réactionnel est placé sous agitation et un mélange de 272,5 g de triméthylchlorosilane (halogénosilane précurseur de greffons hydrophobe 20 pour la silice) et de 133 g d'hexaméthyldisiloxane (M<sub>2</sub> : matière silicone. MS constituant l'huile silicone dans laquelle la silice traitée est mise en suspension) est coulée en 15 minutes. Le mélange réactionnel est chauffé et laissé à reflux pendant 2 heures. L'agitation est ensuite arrêtée et le milieu est laissé à décanter. La phase aqueuse est soutirée et la phase silicone est lavée par trois fois avec au total 1538 g d'une solution de bicarbonate de sodium à 5 % en poids. On récupère 580 g de suspension de silice dans une MS faite 25 d'hexaméthyldisiloxane avec 7 % de phase aqueuse.

Analyse IR  $\nu\text{CH}/\nu\text{SiO} = 1,75$ . Ceci est une preuve qu'il y a réaction des silanols de la silice avec les chlorosilanes ce qui conduit à l'hydrophobation de la silice in-situ.

25

### EXEMPLE 2 :

30 **Préparation d'une suspension de silice non broyée dans une huile silicone M<sub>2</sub>, sans acide chlorhydrique au départ**

Dans un réacteur de 3 L muni d'une agitation de type impeller et de deux contre-pales, sont chargés à température ambiante 885 g de slurry de silice Z160 et 317 g de propan-2-ol (stabilisant/initiateur de liaisons H). Le milieu réactionnel est placé sous agitation et un 35 mélange de 272,5 g de triméthylchlorosilane (halogénosilane précurseur de greffons hydrophobe pour la silice) et de 133 g d'hexaméthyldisiloxane (M<sub>2</sub> : matière silicone. MS constituant l'huile silicone dans laquelle la silice traitée est mise en suspension) est coulée en 15 minutes. Le mélange réactionnel est chauffé et laissé à reflux pendant 2 heures.

L'agitation est ensuite arrêtée et le milieu est laissé à décanter. La phase aqueuse est soutirée et la phase silicone est lavée par trois fois avec au total 1581 g d'une solution de bicarbonate de sodium à 5 % en poids. On récupère 580 g de suspension de silice dans une MS faite d'hexaméthyldisiloxane avec 7 % de phase aqueuse.

5

Analyse IR  $\nu\text{CH}/\nu\text{SiO} = 1,65$ . Ceci est une preuve qu'il y a réaction des silanols de la silice avec les chlorosilanes ce qui conduit à l'hydrophobation de la silice in-situ.

10 **EXEMPLE 3 :**

**Préparation d'une suspension de silice broyée dans une huile silicone  $\text{M}_2$ , sans acide chlorhydrique au départ**

15 Dans un réacteur de 3 L muni d'une agitation de type impeller et de deux contre-pales, sont chargés à température ambiante 885 g de slurry de silice Z160 et 317 g de propan-2-ol (stabilisant/initiateur de liaisons H). Le milieu réactionnel est placé sous agitation et un mélange de 272,5 g de triméthylchlorosilane (halogénosilane précurseur de greffons hydrophobe pour la silice) et de 133 g d'hexaméthyldisiloxane ( $\text{M}_2$  : matière silicone. MS 20 constituant l'huile silicone dans laquelle la silice traitée est mise en suspension) est coulée en 15 minutes. Le mélange réactionnel est chauffé et laissé à reflux pendant 2 heures. L'agitation est ensuite arrêtée et le milieu est laissé à décanter. La phase aqueuse est soutirée et la phase silicone est lavée par trois fois avec au total 1591 g d'une solution de bicarbonate de sodium à 5 % en poids. On récupère 571 g de suspension de silice dans une 25 MS faite d'hexaméthyldisiloxane avec 5 % de phase aqueuse.

Analyse IR  $\nu\text{CH}/\nu\text{SiO} = 1,70$ . Ceci est une preuve qu'il y a réaction des silanols de la silice avec les chlorosilanes ce qui conduit à l'hydrophobation de la silice in-situ.

30

**EXEMPLE 4 :**

En reprenant les mêmes quantités de réactifs mais en éliminant certain pour voir leur impact, on a les résultats suivants :

TABLEAU 1

Essais	Réactifs éliminés par rapport à l'exemple 1	Analyses IR vCH/vSiO
Essai 4.1	sans acide chlorhydrique ⇒ pas de problème	1,65
Contre-Essai 4.2	sans acide chlorhydrique et sans propan-2-ol ⇒ boule de silice sans décantation	non déterminé
Contre-Essai 4.3	sans propan-2-ol ⇒ pas de décantation et obtention de gels	non déterminé
Essai 4.4	sans hexaméthyldisiloxane M <sub>2</sub> ⇒ pas de décantation et nécessité d'en ajouter pour décanter	1,78

Conclusion :

5           ⇒ HCl pas important au départ et on en génère lors de la réaction.  
           ⇒ Présence de propan-2-ol primordiale.  
           ⇒ hexaméthyldisiloxane pas important pour faire la réaction mais nécessaire pour la décantation et servir de Matière Silicone MS dans laquelle la silice hydrophobe est mise en suspension.

10

EXEMPLE 5 :

15           Préparation d'une suspension de silice non broyée dans une huile silicone M<sub>2</sub>, avec acide chlorhydrique au départ

20           Dans un réacteur de 3 L muni d'une agitation de type impeller et de deux contre-pales, sont chargés à température ambiante 885,40 g de slurry de silice Z160 et 217,29 g d'acide chlorhydrique à 34 %. Le milieu réactionnel est placé sous agitation et 125,26 g de silicate de sodium 7N34 sont additionnés au milieu réactionnel en 30 secondes. Puis 317,91 g de propan-2-ol (stabilisant/initiateur de liaisons H) sont coulés sur le milieu réactionnel en 2 minutes 30 suivi de l'ajout en 15 minutes d'un mélange de 272,5 g de triméthylchlorosilane (halogénosilane précurseur de greffons hydrophobe pour la silice) et de 124,52 g d'hexaméthyldisiloxane (M<sub>2</sub> : matière silicone MS constituant l'huile silicone dans laquelle la silice traitée est mise en suspension). Le mélange réactionnel est chauffé et 25           laissé à reflux pendant 3 heures. L'agitation est ensuite arrêtée et le milieu réactionnel est laissé à décanter. La phase aqueuse est soutirée et la résine MQ à cœur de silice est réextraitée en ajoutant 329,19 g d'hexaméthyldisiloxane et en lavant deux fois avec 806,18 g d'eau. Après concentration par évaporation des volatils, on obtient 486,60 g d'une

suspension de résine MQ à cœur de silice dans une huile silicone (MS) constituée par le  $M_2$ .

5 Analyse IR  $\nu_{CH}/\nu_{SiO} = 3.07$ . Ceci est une preuve qu'il y a réaction des silanols de la silice avec le silicate de sodium et les chlorosilanes ce qui conduit à l'hydrophobation de la silice in-situ.

## REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation d'une suspension d'une charge particulière silicique, dans une matière silicone (MS) comprenant :

5 ➤ *MS<sub>1</sub>polyaddition*:

- au moins un polyorganosiloxane POS de type *A* porteur de fonctions de réticulation *Fa* alcényles aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb* (SiH) d'au moins un POS de type *B*, ce POS *A* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

10 ▪ et au moins un POS de type *B* porteur de fonctions de réticulation *Fb* (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fa* alcényles du ou des POS *A* ;

15 ○ et/ou *MS<sub>2</sub>polycondensation* :

- au moins un POS de type *C* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc* et/ou de fonctions OR (R= alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions *Fc'*, ces fonctions de réticulation *Fc* étant aptes à réagir avec des fonctions de réticulation *Fc* de ce POS *C* ou d'autres POS *C*, et avec des fonctions de réticulation d'au moins un réticulant *D*, ce POS *C* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

20 ➤ et/ou *MS<sub>3</sub>polydéshydrogénation* :

- au moins un POS de type *C'* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc'* et/ou de fonctions OR' (R'= alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions *Fc'*, ces fonctions de réticulation *Fc'* étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation *Fb'* (SiH) d'au moins un POS de type *B'*, ce POS *C'* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

- et au moins un POS de type *B'* porteur de fonctions de réticulation *Fb'* (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb'* OH ou OR' du ou des POS *C'* ;

25 ➤ et/ou *MS<sub>4</sub>*:

- ou au moins un POS (*E*) non réactif ;

30 cette suspension étant, notamment, utilisable pour produire des compositions réticulables par polyaddition et/ou par polycondensation et/ou par déshydrogénation ou des compositions silicone anti-mousse ;

35 ce procédé étant du genre de ceux dans lesquels une suspension aqueuse de charge particulière silicique est rendue hydrophobe par traitement à l'aide d'au moins un réactif

halogéné, ce traitement comprenant un transfert de la silice rendue hydrophobe dans une phase non aqueuse et au moins une étape d'élimination au moins partielle de l'eau.

caractérisée en ce que :

- 5            a) on prépare ou on met en œuvre une suspension aqueuse de silice comprenant :
  - ~ de la silice,
  - ~ de l'eau éventuellement acidifiée,
  - ~ au moins un stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène,
- 10           b) éventuellement, on incorpore une partie de la matière silicone MS, dans la suspension aqueuse de silice obtenue à l'issue de l'étape a) ;
- 15           c) on greffe sur la silice des motifs hydrophobes formés par des motifs  $\equiv\text{Si}-(\text{R}^c)_{1\text{ à }3}$  avec  $\text{R}^c$  = hydrogén, alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , aryle, ces groupements  $\text{R}^c$  étant éventuellement substitués (de préférence halogénés), en mettant cette silice en présence d'halogénosilanes précurseurs de ces motifs et en laissant réagir, de préférence en agitant l'ensemble, éventuellement à chaud ;
- 20           d) on fait en sorte que s'opère le transfert de la silice greffée par des motifs hydrophobes, de la phase aqueuse vers la phase non aqueuse ;
- 25           e) éventuellement on soutire au moins une partie de la phase aqueuse et des sous-produits de réaction ;
- f) on refroidit si nécessaire ;
- g) éventuellement on lave l'acidité résiduelle de la phase non aqueuse ;
- h) on mélange la totalité ou le reste de la matière silicone MS avec la charge désormais hydrophobe ;
- i) on évapore l'eau résiduelle ;
- j) et on recueille une huile constituée par une suspension de charge particulière hydrophobe dans une matière silicone réticulable, de préférence sans jamais être passé par une silice hydrophobe séchée.

30

2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait en sorte que, au moins lors de l'étape a), le pH de cette suspension soit  $\leq 2$ , de préférence  $\leq 1$ .

35

3 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait intervenir lors de l'étape a), au moins un précurseur de résine silicone, de préférence un silicate, et plus préférentiellement encore un silicate de sodium.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on greffe sur la silice des motifs fonctionnels autres que les motifs hydrophobes, en mettant cette dernière en présence d'halogénosilanes précurseurs de ces greffons fonctionnels, les fonctions susceptibles d'être procurées à la silice par ces motifs étant de préférence celles comprises dans le groupe comportant les fonctions suivantes : bactéricide, bactériostatique, chromophore, fluorescence, anti-fouling, et leurs associations.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on choisit une ou des silice(s) de précipitation dont la surface spécifique BET comprise entre 50 et 10 400 m<sup>2</sup>/g et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25° C de la suspension soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence inférieure ou égale à 150 Pa.s.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé 15 en ce que le stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène est choisi parmi les solvants organiques, de préférence dans le groupe comprenant les alcools, les cétones, les amides, les alcanes et leurs mélanges.

7 - Procédé l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce 20 que l'acidification de la suspension aqueuse (phase aqueuse) est réalisée à l'aide d'un acide, de préférence d'un acide minéral, et plus préférentiellement encore un acide est choisi dans le groupe comportant : HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et leurs mélanges.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé 25 en ce que la matière silicone *MS* comprend au moins un oligoorganosiloxane, de préférence un diorganosiloxane, et plus préférentiellement encore l'hexaméthyldisiloxane (M<sub>2</sub>).

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé 30 en ce que le précurseur de motifs hydrophobes est un alkylhalogénosilane, de préférence un alkylchlorosilane, et plus préférentiellement encore un méthylchlorosilane.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on utilise une poudre de silice précipitée et en ce que l'on met en œuvre les 35 opérations suivantes :

- on introduit dans l'enceinte agitée de préparation, les produits concernés dans l'ordre suivant :

- la suspension aqueuse de silice, éventuellement en plusieurs fractions, le stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène -de préférence constitué par de l'alcool isopropylique, éventuellement un acide-, -de préférence HCl- ;
- un précurseur de motifs hydrophobes : -Si-(R<sup>c</sup>)<sub>1 à 3</sub> avec R<sup>c</sup> = alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> ou un alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, -de préférence (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl- ;
- une partie de la MS constituée par au moins un oligoorganosiloxane -de préférence l'hexaméthyldisiloxane (M<sub>2</sub>)- ;
- on chauffe à une température voisine de la température de reflux du stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène -de préférence celle de l'alcool isopropylique comprise entre 70 et 80 °C- ;
- éventuellement, on refroidit ;
- on sépare la phase aqueuse de la phase non aqueuse -de préférence par décantation- ;
- on élimine la phase non aqueuse ;
- éventuellement au moins une fois, on procède à un lavage de cette phase non aqueuse, à l'aide d'un liquide aqueux puis on élimine la phase aqueuse de lavage ;
- on mélange la phase silicone non aqueuse, éventuellement lavée, avec la totalité ou le reste de la matière silicone MS avec la silice désormais hydrophobe, cette MS comprenant de préférence au moins un polyorganosiloxane POS ;
- on recueille une suspension huileuse de charge silicique particulaire hydrophobe dans une matière silicone MS réticulable.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre les différents ingrédients dans les proportions suivantes (en parties en poids sec pour tout ce qui n'est pas de l'eau) :

- silice : 100 ;
- acide (e.g. HCl) : 20 à 60, de préférence de 30 à 50 ;
- précurseur de -Si-(R<sup>c</sup>)<sub>1 à 3</sub> {e.g. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl}, 5 à 500, de préférence de 10 à 200 ;
- stabilisant/initiateur de liaisons H (e.g. isopranol) : 0 à 20, de préférence de 1 à 10 ;
- huile de MS : 40 à 2000, constituée exclusivement ou non d'oligoorganosiloxane -de préférence de M<sub>2</sub> ;
- eau : 2 à 8000, de préférence 200 à 1000.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la silice utilisée se présente essentiellement sous forme de bouillie de silice(s) précipitée(s).

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que en ce que l'on met en oeuvre une MS polyaddition comportant :

- au moins une huile silicone réactive POS *A* dont les fonctions de réticulation *Fa* sont des fonctions alcényle - de préférence vinyle -,

ce POS *A* :

- comprenant au moins deux groupements Si-*Fa* par molécule, de préférence situés chacun à une extrémité de la chaîne,
- et ayant une viscosité dynamique à 25° C, inférieure ou égale à 250 Pa.s, de préférence à 100 Pa.s et plus préférentiellement encore à 10 Pa.s.

ce POS *A* étant destiné à réagir avec le POS *B*,

- au moins une huile silicone réactive POS *B*, dont les fonctions de réticulation *Fb* sont des fonctions hydrogène, ce POS *B* comprenant au moins deux groupements Si-H par molécule (de préférence au moins trois quand le POS *A* ne comprend que deux Si-Vi par molécule), ces Si-H étant avantageusement situés dans la chaîne,
- et/ou au moins un POS *E* non réactif;

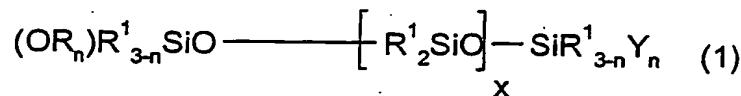
et en ce que on incorpore :

- un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polyaddition (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

14- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé :

en ce que l'on met en oeuvre une *MS*, polycondensation comportant :

- au moins une huile silicone réactive POS *C* dont les fonctions de réticulation *Fc* réagissent par polycondensation, ces POS *C* répondant à la formule (1) suivante :



35 dans laquelle :

\* R<sup>I</sup> représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents, et Y représente des groupements hydrolysables ou condensables OR<sup>II</sup> avec R<sup>II</sup> répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R<sup>I</sup>,

5 \* n est choisi parmi 1, 2 et 3 avec n = 1, quand R = H est un hydroxy, et x a une valeur suffisante pour conférer aux huiles de formule (1) une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s.

10 ce POS C étant destiné à réagir avec un autre POS C ou avec au moins un réticulant D,

▪ et/ou au moins un POS E non réactif différent du ou des POS C ; et en ce qu'on incorpore :

15

- un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de condensation ;
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des 20 promoteurs d'adhérence.

15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que en ce que l'on met en oeuvre une MS<sub>3</sub> polydéshydrogénation comportant :

25

- au moins un POS de type C' porteur de fonctions de réticulation hydroxyles Fc' et/ou de fonctions OR' (R'= alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions Fc', ces fonctions de réticulation Fc' étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation Fb' (SiH) d'au moins un POS de type B', ce POS C' étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (E) non réactif,
- au moins une huile silicone réactive POS B', dont les fonctions de réticulation Fb' sont des fonctions hydrogène, ce POS B' comprenant au moins deux groupements ≡Si-H par molécule (de préférence au moins trois quand le POS A ne comprend que deux ≡Si-Vi par molécule), ces ≡Si-H étant avantageusement situés dans la chaîne,
- et/ou au moins un POS E non réactif ;

30

35

et en ce que on incorpore :

- un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polydéshydrogénation (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/03815

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08K9/06 C08L83/04 C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08K C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/37549 A (CANPONT DOMINIQUE ; HOWE FABIENNE (FR); POUCHERON ALAIN (FR); RHONE) 29 June 2000 (2000-06-29) cited in the application claims 1-11 claim 3 page 8, line 5 – page 9, line 9	1-15
X	FR 2 817 262 A (RHONE POULENC CHIMIE) 31 May 2002 (2002-05-31) cited in the application claims 1-13	1-15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2004

Date of mailing of the International search report

03/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/03815

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 982 268 B (DOW CORNING) 1 March 2000 (2000-03-01) claims 1-10 page 2, line 24 - line 27 page 4, line 2 - line 24 page 4, line 35 - page 5, line 8	1
X	EP 0 900 829 B (DOW CORNING) 10 March 1999 (1999-03-10) claims 1-10 page 3, column 3, line 38 - column 4, line 18 page 4, column 5, line 30 - line 50	1
A	EP 0 778 307 A (DOW CORNING) 11 June 1997 (1997-06-11) claims 1-4	1
A	US 5 750 610 A (BURNS GARY THOMAS ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) claims 1,16 column 7, line 1 - line 49 column 7, line 60 - column 8, line 2	1
A	EP 1 217 042 A (GEN ELECTRIC) 26 June 2002 (2002-06-26) claim 1 page 3, line 56 - page 4, line 33	1
A	EP 0 475 132 B (IDEMITSU KOSAN CO) 18 March 1992 (1992-03-18) claims 1,6-13 page 3, column 3, line 23 - column 4, line 57	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03815

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0037549	A	29-06-2000	FR	2787461 A1		23-06-2000
			AT	226607 T		15-11-2002
			AU	1784000 A		12-07-2000
			CA	2356374 A1		29-06-2000
			CN	1348478 T		08-05-2002
			DE	69903663 D1		28-11-2002
			DE	69903663 T2		26-06-2003
			DK	1141108 T3		30-12-2002
			EP	1141108 A1		10-10-2001
			ES	2182589 T3		01-03-2003
			WO	0037549 A1		29-06-2000
			JP	2002533507 T		08-10-2002
			PT	1141108 T		31-03-2003
			US	6462104 B1		08-10-2002
FR 2817262	A	31-05-2002	FR	2817262 A1		31-05-2002
			AU	2206402 A		11-06-2002
			CN	1478126 T		25-02-2004
			EP	1337581 A1		27-08-2003
			WO	0244259 A1		06-06-2002
			US	2004044113 A1		04-03-2004
EP 0982268	B	01-03-2000	US	6051672 A		18-04-2000
			DE	69906895 D1		22-05-2003
			DE	69906895 T2		12-02-2004
			EP	0982268 A1		01-03-2000
			JP	2000080201 A		21-03-2000
EP 0900829	B	10-03-1999	US	5908660 A		01-06-1999
			DE	69802483 D1		20-12-2001
			DE	69802483 T2		27-06-2002
			EP	0900829 A1		10-03-1999
			JP	11157825 A		15-06-1999
EP 0778307	A	11-06-1997	US	5679725 A		21-10-1997
			EP	0778307 A2		11-06-1997
			JP	9279031 A		28-10-1997
US 5750610	A	12-05-1998	AU	6280998 A		09-09-1998
			BR	9807723 A		15-02-2000
			CA	2279296 A1		27-08-1998
			CN	1248225 T		22-03-2000
			DE	69823173 D1		19-05-2004
			EP	0963344 A1		15-12-1999
			JP	3319763 B2		03-09-2002
			JP	2000512972 T		03-10-2000
			TW	381065 B		01-02-2000
			WO	9837015 A1		27-08-1998
EP 1217042	A	26-06-2002	US	2002074685 A1		20-06-2002
			EP	1217042 A1		26-06-2002
			JP	2002254427 A		11-09-2002
			US	2002145227 A1		10-10-2002
			US	2002140127 A1		03-10-2002
EP 0475132	B	18-03-1992	JP	2646150 B2		25-08-1997
			JP	4108606 A		09-04-1992
			CA	2049897 A1		28-02-1992

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT****Information on patent family members**

International Application No

PCT/FR 03/03815

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0475132	B	DE	69129570 D1	16-07-1998
		DE	69129570 T2	15-10-1998
		EP	0475132 A1	18-03-1992
		US	5651921 A	29-07-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No  
PCT/FR 03/03815

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08K9/06 C08L83/04 C08J3/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08K C08L C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/37549 A (CANPONT DOMINIQUE ; HOWE FABIENNE (FR); POUCHELON ALAIN (FR); RHONE) 29 juin 2000 (2000-06-29) cité dans la demande revendications 1-11 revendication 3 page 8, ligne 5 - page 9, ligne 9	1-15
X	FR 2 817 262 A (RHONE POULENC CHIMIE) 31 mai 2002 (2002-05-31) cité dans la demande revendications 1-13	1-15

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation où pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No

PCT/FR 03/03815

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 982 268 B (DOW CORNING) 1 mars 2000 (2000-03-01) revendications 1-10 page 2, ligne 24 - ligne 27 page 4, ligne 2 - ligne 24 page 4, ligne 35 - page 5, ligne 8.	1
X	EP 0 900 829 B (DOW CORNING) 10 mars 1999 (1999-03-10) revendications 1-10 page 3, colonne 3, ligne 38 - colonne 4, ligne 18 page 4, colonne 5, ligne 30 - ligne 50	1
A	EP 0 778 307 A (DOW CORNING) 11 juin 1997 (1997-06-11) revendications 1-4	1
A	US 5 750 610 A (BURNS GARY THOMAS ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) revendications 1,16 colonne 7, ligne 1 - ligne 49 colonne 7, ligne 60 - colonne 8, ligne 2	1
A	EP 1 217 042 A (GEN ELECTRIC) 26 juin 2002 (2002-06-26) revendication 1 page 3, ligne 56 - page 4, ligne 33	1
A.	EP 0 475 132 B (IDEMITSU KOSAN CO) 18 mars 1992 (1992-03-18) revendications 1,6-13 page 3, colonne 3, ligne 23 - colonne 4, ligne 57	1

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/03815

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0037549	A	29-06-2000	FR AT AU CA CN DE DE DK EP ES WO JP PT US	2787461 A1 226607 T 1784000 A 2356374 A1 1348478 T 69903663 D1 69903663 T2 1141108 T3 1141108 A1 2182589 T3 0037549 A1 2002533507 T 1141108 T 6462104 B1	23-06-2000 15-11-2002 12-07-2000 29-06-2000 08-05-2002 28-11-2002 26-06-2003 30-12-2002 10-10-2001 01-03-2003 29-06-2000 08-10-2002 31-03-2003 08-10-2002
FR 2817262	A	31-05-2002	FR AU CN EP WO US	2817262 A1 2206402 A 1478126 T 1337581 A1 0244259 A1 2004044113 A1	31-05-2002 11-06-2002 25-02-2004 27-08-2003 06-06-2002 04-03-2004
EP 0982268	B	01-03-2000	US DE DE EP JP	6051672 A 69906895 D1 69906895 T2 0982268 A1 2000080201 A	18-04-2000 22-05-2003 12-02-2004 01-03-2000 21-03-2000
EP 0900829	B	10-03-1999	US DE DE EP JP	5908660 A 69802483 D1 69802483 T2 0900829 A1 11157825 A	01-06-1999 20-12-2001 27-06-2002 10-03-1999 15-06-1999
EP 0778307	A	11-06-1997	US EP JP	5679725 A 0778307 A2 9279031 A	21-10-1997 11-06-1997 28-10-1997
US 5750610	A	12-05-1998	AU BR CA CN DE EP JP JP TW WO	6280998 A 9807723 A 2279296 A1 1248225 T 69823173 D1 0963344 A1 3319763 B2 2000512972 T 381065 B 9837015 A1	09-09-1998 15-02-2000 27-08-1998 22-03-2000 19-05-2004 15-12-1999 03-09-2002 03-10-2000 01-02-2000 27-08-1998
EP 1217042	A	26-06-2002	US EP JP US US	2002074685 A1 1217042 A1 2002254427 A 2002145227 A1 2002140127 A1	20-06-2002 26-06-2002 11-09-2002 10-10-2002 03-10-2002
EP 0475132	B	18-03-1992	JP JP CA	2646150 B2 4108606 A 2049897 A1	25-08-1997 09-04-1992 28-02-1992

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/03815

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0475132	B	DE	69129570 D1	16-07-1998
		DE	69129570 T2	15-10-1998
		EP	0475132 A1	18-03-1992
		US	5651921 A	29-07-1997